Kohärente Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen, untersucht an Cu, Ag, Cu_2O und Ag_2O.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von

Simcha Etinger
aus Minsk (Rußland).

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 6. 1932
Tag der Promotion: 10. 12. 1932

Druck von Gebrüder Hoffmann, Charlottenburg, Schillerstr. 44.

9

Referenten: Prof. Dr. M. v. Laue

Prof. Dr. A. Wehnelt.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Kohärente Sekundärstrahlung der Röntgenstrahlen, untersucht an Cu, Ag, Cu_2O und Ag_2O.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533911_0068

Einleitung.

Absorbiert irgend eine Substanz die Energie eines Röntgenstrahlenbündels, so erscheint ein Teil der letzteren in Form von Strahlungsenergie — Sekundärstrahlung — wieder. Diese Strahlung ist inhomogen in Bezug auf Wellenlänge und Polarisationsverhältnisse. In der Mannigfachheit der Strahlungsarten, aus denen sich die Sekundärstrahlung zusammensetzt, spielt diejenige eine theoretisch und praktisch (bei Strukturuntersuchungen) ausgezeichnete Rolle, die die gleiche Wellenlänge mit der primären Strahlung besitzt. Zur mathematischen Beschreibung der Polarisations- und Intensitätsverhältnisse dieser (kohärenten) Strahlungsart konnte mit großem Erfolg die klassische Vorstellung von den mit dem Primärstrahl kohärent schwingenden und so die Strahlungsstreuung vermittelnden Dipolen angewandt werden. Die entsprechenden Erscheinungen sind dann bei gegebener Primärstrahlung lediglich von der räumlichen Verteilung der Dipole und deren Eigenfrequenzen abhängig. In den weitaus meisten Fällen wird auch die Abhängigkeit von den Eigenfrequenzen nicht in die Rechnung gezogen; die beweglichen negativen Ladungen werden als völlig ungebunden angesehen, d. h. ihre Eigenfrequenz gleich Null gesetzt.

Die Verteilung der Dipole bedeutet eine Verteilung der negativen Ladung (der Elektronenwolke) im Raum zwischen den Atomkernen. Die schweren positiv geladenen Atomkerne mit ihrer geringen Beschleunigung im Wechselfeld des Primärstrahles liefern einen verschwindend kleinen Beitrag zur vom Atom ausgesandten Sekundärwelle. Dies ermöglicht eine strenge Anwendung des Dipolbegriffes, wie er der Deutung der Dielektrizitätskonstante entspricht, bei einer beliebigen Verteilung der negativen Ladung, indem man sich nach v. Laue [1]) die positiven Kernladungen zusammen mit den negativen Elektronenladungen, sich gegenseitig neutralisierend, im molekularen Raum verteilt denkt.

Wird die Elektronendichte (d. h. die Elektronenzahl in der Raumeinheit oder der sich dafür ergebende zeitliche Mittelwert) als Funktion der Raumkoordinaten mit $\psi_1(xyz)$ bezeichnet, so ist bei Vernachlässigung der Eigenfrequenz die Amplitude der von einem Raumelement emitierten Sekundärwelle proportional zu $\frac{e^2}{m}\psi_1\,dx\,dy\,dz$ (1) (m — Masse des Elektrons und e — die Elementarladung). Die Superposition dieser elementaren Sekundärwellen für einen Körper in einem von ihm weit entfernten Aufpunkte ergibt für die Amplitude daselbst einen Wert, der dem Absolutwert des über den ganzen Raum des Körpers zu erstreckenden Integrals

$$\int\int\int \psi_1(xyz)e^{i2\pi(r_{(xyz)}\mathfrak{h})}\,dxdydz \qquad (2)$$

proportional ist. $r_{(xyz)}$ ist der Ortsvektor des Punktes (xyz) in Bezug auf einen festen Punkt; $\mathfrak{h} = \frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda}$, wo $\mathfrak{s}$ den Einheitsvektor in der Richtung des gestreuten Strahles, $\mathfrak{s}_0$ den Einheitsvektor in der Richtung des Primärstrahles und λ die Wellenlänge bedeutet (s. Kap. 1 dieser Arbeit).

Werden die Eigenfrequenzen mitberücksichtigt, so ist in den Ausdrücken (1) und (2) $\psi_1(xyz)$ durch $\psi_2(xyz\nu_p)$ zu ersetzen, eine Funktion, die die Primärstrahlfrequenz ν_p als Parameter enthält. Ist die dem Punkt (xyz) zuzuordnende Eigenfrequenz mit $\nu(xyz)$ bezeichnet, so wird im allgemeinen die Beziehung: [2])

$$\psi_2 = \psi_1(xyz)\frac{\nu_p^2}{\nu_p^2 - \nu^2(xyz)} \qquad (3)$$

gelten, mit Ausnahme der Umgebung des singulären Punktes $\nu_p^2 - \nu^2(xyz) = 0$, wo ψ_2 eine andere Form haben wird. Bei fixer Stellung des Moleküls und gegebener Richtung des Primärstrahles $\mathfrak{s}_0$ kann ein Vergleich der Intensität der Sekundärstrahlung nach verschiedener Richtung $\mathfrak{s}$ ein Abbild der ψ_1- oder ψ_2 Funktion im Molekül liefern. Ein solcher Fall liegt bei einem orientierbaren Monokristall vor. Befinden sich die Moleküle in allen möglichen Stellungen, wie etwa beim Gas, so bleibt zunächst als einzig definierbare Variable der Abbeugungswinkel übrig. Jedoch ändern sich die Verhältnisse wieder, wenn die Substanz in Form eines Kristallpulvers, d. h. einer Menge statistisch ungeordneter Kriställchen, zur Verfügung steht, wie es

bei festen Körpern in der Natur meistens der Fall ist. Alsdann stellen die Grundvektoren des Kristallgitters ein natürliches Koordinatensystem dar, und die zu beobachtenden Sekundärstrahlen sind nicht allein durch den Abbeugungswinkel, sondern durch eine oder mehrere (beim Zusammenfallen mehrerer Reflexionen) bestimmte Richtungen im Gitter gekennzeichnet.

Bei der theoretischen wie experimentellen Behandlung der ψ-Funktionen können mehrere Fragen gestellt werden. Läßt sich die Funktion für das Molekül oder die Elementarzelle — im Falle des Gitters — in Teilfunktionen für die Atome zerlegen, deren Form von der chemischen Bindung unbeeinflußbar bleibt? Wenn es solche atomare ψ-Funktionen gibt, wie gestaltet sich ihre Abhängigkeit von der Ordnungszahl des Atoms? Besitzt die atomare ψ-Funktion Kugelsymmetrie oder nicht? Wann gilt die ψ_1- und wann die ψ_2-Funktion? Schließlich welche Bedingungen müssen überhaupt erfüllt sein, um auf Grund der Dipolvorstellung eine Beschreibung der Verhältnisse zu erhalten, die die experimentellen Ergebnisse mit hinreichender Näherung wiedergibt? Um all diese Fragen auf experimentellem Wege beantworten zu können, muß die Zahl der Untersuchungen weit gesteigert, die Versuchsbedingungen variiert und die Methode nach Möglichkeit verfeinert werden.

Wir haben die kohärente Streustrahlung an Cu, Ag, Cu_2O und Ag_2O und an Gemischen (Cu + Cu_2O) und (Ag + Ag_2O) in Kristallpulverform mit Cu kα-Str. ionometrisch untersucht. In Kap. II ist die angewandte Versuchsanordnung und -methode beschrieben. In Kap. I wollen wir die Formel für die Reduktion der gemessenen Werte auf die ψ-Funktionen ableiten.

Kapitel I.

Es wird der mathemathische Ausdruck für die Gesamtenergie gesucht, die die Ionisationskammer in der Zeiteinheit bei gegebener Stellung und weiter Spaltöffnung von der durch das Pulver gestreuten koh. Sekundärstrahlung empfängt. Wir werden in erster Linie den Fall sehr kleiner Kriställchen, bei denen die Extinktion zu vernachlässigen ist, behandeln. Anschließend werden wir auch den Fall auftretender Extinktion betrachten.

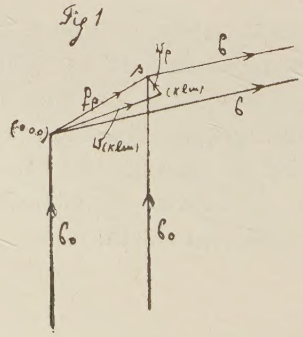
Für den ersten Fall ist bei Compton (X-Rays and Electrons) [3]) eine Formel unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die Kriställchen parallelepipedische Form besitzen (die Ableitung dort ist auch nicht absolut exakt durchgeführt). Dies dürfte den wirklichen Verhältnissen im Mittel wohl entsprechen. Nichtsdestoweniger ist in manchen Fällen eine allgemeine Fassung der Formel erwünscht, die an die genannte Voraussetzung nicht geknüpft ist. Eine solche allgemeine Formel läßt sich leicht unter Befolgung der von v. Laue [4]) vorgeschlagenen außerordentlich eleganten und exakten Methode ableiten, wobei in der Laue'schen Beweisführung nur sehr wenig zu ändern ist (im wesentlichen Primär- und Sekundärstrahl vertauschen), um sie den bei Benutzung einer Ion.-Kammer vorliegenden Verhältnissen anzupassen.

Wir werden die Ableitungen zunächst auf kleine Präparate unter Vernachlässigung der Absorption beschränken und die letztere erst später einführen. Wir wollen bei unseren Betrachtungen zugleich an die Voraussetzungen für einschlägige Rechnungen kurz erinnern.

Die Phase der ebenen Welle ist gegeben durch den Exponenten des Ausdruckes

$$e^{i2\pi\nu t - \left(\frac{(\mathfrak{r}\mathfrak{s})}{\lambda}\right)}$$

$\mathfrak{r}$ ist der Ortsvektor des Aufpunktes in bezug auf einen festen Anfangspunkt, $\mathfrak{s}$ — der Einheitsvektor in Richtung des Strahles, ν — Frequenz, λ — Wellenlänge. Es sei irgendein Gitterpunkt (000) als Anfangspunkt gewählt und der Ortsvektor eines Aufpunktes p in der Elementarzelle (klm) durch $\mathfrak{k}_p = \mathfrak{r}_{(klm)} + \mathfrak{r}_p$ (4) dargestellt. $\mathfrak{r}_{(klm)}$ ist der Ortsvektor des entsprechenden Gitterpunktes, $\mathfrak{r}_p$ — derjenige des Aufpunktes in bezug auf diesen Gitterpunkt. (s. Fig. 1).



Ein Strahl $\mathfrak{s}_0$, der das Gitter durchstreicht, wird den Punkt p mit dem Phasenfaktor $e^{i2\pi\left(\nu t - \frac{(\mathfrak{k}_p \mathfrak{s}_0)}{\lambda}\right)}$ treffen. Dies ist an dieser Stelle die Phase der von diesem Punkt herrührenden Sekundärwelle $\mathfrak{s}$. Einer solchen Sekundärwelle entspricht im Anfangspunkt (000) die Phase:

$$i2\pi\left(\nu t - \frac{(\mathfrak{k}_p \mathfrak{s}_0)}{\lambda} + \frac{(\mathfrak{k}_p \mathfrak{s})}{\lambda}\right) = i2\pi\left(\nu t + \frac{\mathfrak{r}_{(klm)}(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda} + \frac{\mathfrak{r}_p\,(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda}\right)$$

Die ebene Sekundärwelle $\mathfrak{s}$, die von dem den Punkt p enthaltenden Raumelement herrührt, ist also allgemein durch den Ausdruck

$$c_1 \psi\, dx\, dy\, dz\, e^{i2\pi\left(\nu t + \frac{\mathfrak{k}_p\,(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda}\right)}$$

(c_1—ein Proportionalitätsfaktor) darstellbar.

Die Superposition dieser Elementarwellen für das ganze feststehende Gitter ergibt das Integral:

$$\mathfrak{P} = c_1 \iiint \psi\, e^{i2\pi\left(\nu t + \frac{\mathfrak{r}(klm)\,(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda} + \frac{\mathfrak{r}_p\,(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda}\right)} dx\, dy\, dz,$$

das über das ganze Gitter zu erstrecken ist.

Nach der Gitterdefinition muß das über eine Elementarzelle zu erstreckende Integral

$$S = \iiint \psi\, e^{i2\pi \frac{\mathfrak{r}_p\,(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda}} dx\, dy\, dz \qquad (5)$$

für alle Zellen identisch sein.

Es kann also geschrieben werden:

$$\mathfrak{P} = c_1\, e^{i2\pi\nu t}\, S \sum_{klm} e^{i2\pi \frac{\mathfrak{r}(klm)\,(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda}}$$

Im Summenfaktor ist über alle Gitterpunkte zu summieren.

Für die dem Quadrat der Amplitude proportionale Intensität erhält man:

$$\mathfrak{P}_1 = c_{11} |S|^2 \left| \sum_{(klm)} e^{i2\pi \frac{\mathfrak{r}(klm)\,(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda}} \right|^2 \qquad (6)$$

Bei unpolarisierter Strahlung ist für einen Aufpunkt in der Entfernung R

$$c_{11} = \mathfrak{P}_0 \frac{e^4}{c^4 m^2 R^2} \frac{1 + \cos^2 \chi}{2} \qquad (7)$$

(c — Lichtgeschw., e — Elementarladung, m — Masse des Elektrons, χ — Abbeugunswinkel, $\mathcal{J}_0$ — Intensität des Primärstrahles).

Berücksichtigen wir die Beziehung

$$\mathfrak{r}_{(klm)} = k\mathfrak{a}_1 + l\mathfrak{a}_2 + m\mathfrak{a}_3.$$

($\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3$ sind die Grundvektoren des Gitters), so bekommt der Summenfaktor in (6) die Form

$$J = \left| \sum_{klm} e^{i2\pi \left[k \frac{\mathfrak{a}_1(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda} + l \frac{\mathfrak{a}_2(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda} + m \frac{\mathfrak{a}_3(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda} \right]} \right|^2 \quad (8)$$

Es sei:

$$\frac{\mathfrak{a}_1(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda} = A_1; \frac{\mathfrak{a}_2(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda} = A_2; \frac{\mathfrak{a}_3(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda} = A_3; \quad (9)$$

Dann ist:

$$J = f(Ai); \quad i = 1, 2, 3. \quad (10)$$

Die Funktion f(Ai) hat sehr scharfe Maxima (Quadrat der Gitterpunktzahl) an den Punkten ganzzahliger Ai und einen gleichen Verlauf in der Umgebung eines jeden solchen Punktes. Die Intensitätsgleichung (6) gilt nur unter der Voraussetzung, daß die Extinktion vernachlässigt werden darf, d. h. für sehr kleine Kristallite. Ist diese Voraussetzung nicht gegeben, so muß das Problem auf ganz andere Weise behandelt werden.

Es werde ein dem gegebenen Gitter $\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3$ reziprokes $\mathfrak{b}_1\mathfrak{b}_2\mathfrak{b}_3$ konstruiert. Dessen Definitionsgleichungen sind:

$$(\mathfrak{a}_i\mathfrak{b}_j) = \begin{cases} 1 & \text{für } i = j. \\ 0 & \text{für } i \neq j. \end{cases} \quad (11)$$

Ein beliebiger Vektor $\mathfrak{r}$ sei durch die Grundvektoren $\mathfrak{b}_1\mathfrak{b}_2\mathfrak{b}_3$ dargestellt:

$$\mathfrak{r} = n_1\mathfrak{b}_1 + n_2\mathfrak{b}_2 + n_3\mathfrak{b}_3$$

Durch successive skalare Multiplikation beider Teile dieser Identität mit den Vektoren $\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3$ erhält man:

$$(\mathfrak{r}\mathfrak{a}_1) = n_1; \quad (\mathfrak{r}\mathfrak{a}_2) = n_2; \quad (\mathfrak{r}\mathfrak{a}_3) = n_3.$$

also:

$$\mathfrak{r} = (\mathfrak{r}\mathfrak{a}_1)\mathfrak{b}_1 + (\mathfrak{r}\mathfrak{a}_2)\mathfrak{b}_2 + (\mathfrak{r}\mathfrak{a}_3)\mathfrak{b}_3$$

Es sei:

$$\frac{\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0}{\lambda} = \mathfrak{h} \quad (12)$$

Somit lassen sich die Ai in (9) als Koordinaten eines Punktes, dessen Ortsvektor $\mathfrak{h}$ ist, im Koordinatensystem des reziproken Gitters $\mathfrak{b}_1\mathfrak{b}_2\mathfrak{b}_3$ deuten.

$$\mathfrak{h}^2 = \frac{1}{\lambda^2}(1+1-2\cos\chi) = \frac{4}{\lambda^2}\sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right) \qquad (13)$$

$\angle\chi$ ist der Abbeugungswinkel.

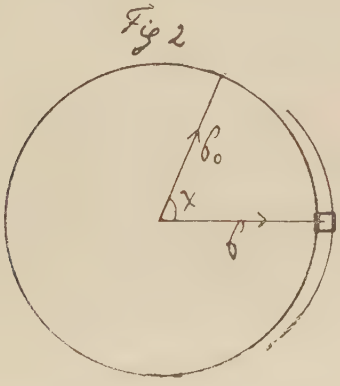
Im Koordinatensystem $\mathfrak{b}_1\mathfrak{b}_2\mathfrak{b}_3$ gilt für das Volumenelement dv:

$$dv = (\mathfrak{b}_1\mathfrak{b}_2\mathfrak{b}_3)\, dA_1\, dA_2\, dA_3 = \frac{dA_1\, dA_2\, dA_3}{(\mathfrak{a}_1\mathfrak{a}_2\mathfrak{a}_3)} \qquad (14)$$

Wir greifen aus dem einfallenden Strahlenbündel einen Strahl $\mathfrak{s}_0$ heraus und wollen nun die Ausbreitung der von ihm im Kristallpulver angeregten koh. Sekundärstrahlung untersuchen. Zur räumlichen Beschreibung wird ein Polarkoordinatensystem mit dem Mittelpunkt im Pulverpräparat und der Achsenrichtung $\mathfrak{s}_0$ (Richtung des Primärstrahles) benutzt. Der Teilkreis der Ion.-Kammer bildet hier einen Meridian. Der rechteckige Spalt der Kammer liegt senkrecht zum Teilkreis. Die Höhe des Spaltes entspricht also hier dem Azimuth. Für ein Flächenelement df auf der Kugel vom Radius R ist:

$$df = R^2 \sin\chi \; d\varphi \, d\chi \qquad (15)$$

φ — Azimuth.



Die Energiemenge $\mathcal{E}_{df}$, die df in der Zeiteinheit durchströmt, ist gleich der Strahlungsintensität an dieser Stelle mal df.

Wir wollen aus dem die Intensität angebenden Ausdruck (6) zunächst nur den Summenfaktor J betrachten. Sein Wert für einen fest orientierten Kristall ist, wie wir vorhin sahen, durch den

Endpunkt des Vektors $\mathfrak{h}$ im Koordinatensystem des reziproken Gitters gegeben. Wird der Kristall gedreht, so dreht sich das mit ihm verbundene reziproke Gitter mit; die veränderte Lage des Endpunktes des an sich unveränderten $\mathfrak{h}$ im gedrehten Koordinatensystem gibt nun den Wert von J für die vom gedrehten Kristall herrührende Sekundärwelle an. Für ein statistisch ungeordnetes Pulver werden die Endpunkte von $\mathfrak{h}$ eine Kugelfläche vom Radius [s. (13)]

$$|\mathfrak{h}| = \frac{2}{\lambda}\sin\left(\frac{\chi}{2}\right) \qquad (16)$$

gleichmäßig dicht belegen.

Jedem Flächenelement dieser Kugel mögen $\rho'\mathfrak{h}^2 d\omega$ Kristallite entsprechen. $d\omega$ ist das entsprechende Körperwinkelelement, also $\mathfrak{h}^2\, d\omega$ das betreffende Flächenelement. Da die Gesamtzahl der durchstrahlten Kristallite eine Konstante darstellt, so ist $(\rho'\mathfrak{h}^2)$ für alle $\mathfrak{h}$ konstant.

Das über die ganze Kugelfläche ausgedehnte Integral [s. (10)]

$$\int f(Ai)\rho'\mathfrak{h}^2 d\omega$$

ist die Summe der J an der Stelle df für die Gesamtheit der Pulverkristallite. Es ist also für die Energie, soweit J allein berücksichtigt bleibt, nach (15)

$$\mathscr{E}_{Jdf} = \left[\int f(Ai)\rho'\mathfrak{h}^2 d\omega\right] R^2 \sin\chi\, d\varphi\, d\chi$$

Außerdem gilt allgemein nach (16)

$$d|\mathfrak{h}| = \frac{1}{\lambda}\cos\left(\frac{\chi}{2}\right) d\chi$$

Es kann also, indem wir $d\chi$ durch $d|\mathfrak{h}|$ ersetzen, geschrieben werden:

$$\mathscr{E}_{Jdf} = \left[\int f(Ai)\rho'\mathfrak{h}^2 d\omega\right] R^2\lambda 2 \sin\left(\frac{\chi}{2}\right) d|\mathfrak{h}| d\varphi =$$

$$= \left[\int f(Ai)\rho'(\mathfrak{h}^2 d\omega\, d|\mathfrak{h}|)\right] R^2\lambda 2 \sin\left(\frac{\chi}{2}\right) d\varphi. \qquad (17)$$

Jetzt haben wir es mit einer Raumintegration zu tun, und zwar über die unendlich dünne Kugelschale:

$$|\mathfrak{h}| < |\mathfrak{h}'| < |\mathfrak{h}| + d|\mathfrak{h}|$$

Für ein Flächenstück $\triangle$ (statt df), das durch die Ungleichungen

$$\chi_1 < \chi < \chi_2; \quad \varphi_1(\chi) < \varphi < \varphi_2(\chi)$$

definiert ist, wo der Bereich $[\varphi_2(\chi)-\varphi_1(\chi)]$ eine Funktion von χ darstellt, erhält man nach (17) und (14):

$$\mathcal{E}_{J\Delta} = \int_{\chi_1}^{\chi_2}\int_{\varphi_1}^{\varphi_2} 2R^2\lambda \sin\left(\frac{\chi}{2}\right)\rho'\left[\int f(Ai)\,\frac{dA_1\,dA_2\,dA_3}{(a_1a_2a_3)}\right]d\varphi$$

Hat das Flächenstück $\triangle$ die unveränderliche Breite h — in unserem unserem Fall die Höhe des Spaltes der Ion.-Kammer —, so ist

$$\varphi_2(\chi)-\varphi_1(\chi) = \frac{h}{R\sin\chi}$$

Die Konstante $(\rho' \mathfrak{h}^2)$ sei mit ρ (Zahl der Kristallite dividiert durch 4π) bezeichnet.
Es ist dann nach (13):

$$\rho' = \frac{\rho\lambda^2}{4\sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right)}$$

Wir erhalten also:

$$\mathcal{E}_{J\Delta} = \frac{Rh\lambda^3\rho}{2(a_1a_2a_3)}\int_{\chi_1}^{\chi_2}\frac{\left[\int f(Ai)\,dA_1\,dA_2\,dA_3\right]}{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)\sin\chi}$$

Das eingeklammerte Integral bedeutet nach wie vor das Raumintegral über die unendlich dünne Kugelschale, die $d|\mathfrak{h}|$ entspricht. Da die gesamte Integration sich praktisch auf die Umgebung ganzbung ganzzahliger Ai-Punkte zusammenzieht, so kann geschrieben werden:

$$\mathcal{E}_{J\Delta} = \frac{Rh\lambda^3\rho n}{4(a_1a_2a_3)\sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right)\cos\left(\frac{\chi}{2}\right)}\int\int\int f(Ai)\,dA_1\,dA_2\,dA_3. \quad (18)$$

Das Integral ist hier über die Umgebung eines einzigen ganzzahligen Ai-Punktes zu erstrecken. n bedeutet die Zahl solcher Punkte in der Kugelschale, die dem betreffenden $\mathfrak{h}$ oder χ entspricht, das ist die Häufigkeit der Reflexe in einer bestimmten Reflexionsrichtung. Die Faktoren $c_{11}|S|^2$ in (6) können im sehr kleinen Integrationsbereich von (18) als konstant angesehen werden. Ist ferner $|S|^2$ gleich für alle n Reflexe (s. (20)), so ist die gesuchte Formel für die von der Ion.-Kammer während der Zeiteinheit aufgenommene Energie:

$$\mathcal{E}_\Delta = \frac{Rh\lambda^3 \rho n c_{11} |S|^2}{4(a_1 a_2 a_3) \sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right)\cos\left(\frac{\chi}{2}\right)} \iiint f(Ai)\, dA_1\, dA_2\, dA_3. \qquad (19)$$

Wir haben vorhin aus dem einfallenden Bündel einen Strahl $\mathfrak{s}_0$ ausgesondert. Man erhält die allgemeine Form des Ausdruckes (19), wenn in c_{11} (s. (7)) P_0 durch die über alle Primärstrahlen zu erstreckende Summe $\sum_i P_{0i}$ ersetzt wird.

Die Funktion f(Ai) ist nach (10) von der Kristallstruktur unabhängig; sie hängt nur von der Zahl der Gitterpunkte nach den verschiedenen Richtungen, also von der äußeren Form des Kristalles ab. Ist das Pulver ein Gemisch zweier Substanzen in Mengen, die eine gleiche Zahl von Basiszellen enthalten, so wird man das Produkt $[\rho \iiint f(Ai)\, dA_1\, dA_2\, dA_3]$ als für beide Komponenten gleich annehmen dürfen. Nur der Rauminhalt der Basiszelle $(a_1 a_2 a_3)$ im Nenner des Ausdruckes für $\mathcal{E}_{|\Delta}$ tritt dort als eine für die Gitterstruktur charakteristische Konstante auf.

Aus der Gleichung (19) läßt sich $|S|^2$ durch Messen bestimmen. Nach (5) und (12) ist

$$S = \iiint \psi e^{i2\pi \frac{\mathfrak{r}_p(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)}{\lambda}} dx\, dy\, dz = \iiint \psi e^{i2\pi(\mathfrak{r}_p \mathfrak{h})} dx\, dy\, dz$$

(die Integration ist über die Elementarzelle auszudehnen) und für den Reflex (klm):

$$S_{(klm)} = \iiint \psi e^{i2\pi(\mathfrak{r}_p[k\mathfrak{b}_1 + l\mathfrak{b}_2 + m\mathfrak{b}_3])} dx\, dy\, dz \qquad (20)$$

$S_{(klm)}$ ist der Strukturfaktor.

Läßt sich die Ladung in der Basiszelle in einzelne gesonderte Bereiche (Atome) zerlegen, so kann die Ladungsverteilung in jedem solchen Bereich auf einen in ihm gewählten Mittelpunkt (Atomstreuzentrum) bezogen werden, indem wir

$$\mathfrak{r}_p = \mathfrak{r}_a + \mathfrak{r}_{A(a)}$$

setzen. $\mathfrak{r}_a$ ist der Ortsvektor des gewählten Mittelpunktes in bezug auf den Gitterpunkt, $\mathfrak{r}_{A(a)}$ — derjenige des Ladungselementes in bezug auf den Mittelpunkt.

Alsdann wird

$$S=\sum_a e^{i2\pi(r_a \mathfrak{h})} \iiint \psi e^{i2\pi(r_{A(a)}\mathfrak{h})} dx\,dy\,dz$$

oder, wenn wir

$$\iiint \psi e^{i2\pi(r_{A(a)}\mathfrak{h})}\, dx\,dy\,dz = F_{A(a)} \quad (21)$$

setzen,

$$S=\sum_a e^{i2\pi(r_a\mathfrak{h})} F_{A(a)} \quad (22)$$

Die Integration ist über den entsprechenden Bereich (das Atom), die Summierung — über alle Streuzentren (Atommittelpunkte) zu erstrecken.

$F_{A(a)}$ ist der Atomformfaktor und ist im allgemeinen eine komplexe Größe. Er wird reell, wenn ψ im Atombereich eine kugelsymmetrische Funktion in bezug auf den Mittelpunkt darstellt. Es sei für ψ im Atombereich die Funktion ψ_1 (s. (1)) mit kugelsymmetrischer Ladungsverteilung in bezug auf den Mittelpunkt eingesetzt:

$$\psi_1 = f(R)$$

wo R den Abstand vom Mittelpunkt bedeutet. Es ist dann für eine unendlich dünne Kugelschale vom Radius R und der Dicke dR ($\mathfrak{h}$ sei die Achse des Polarkoordinatensystems, φ bezeichne den Polabstand):

$$dF_A = \left[\int_0^\pi f(R)2\pi R \sin\varphi R d\varphi e^{i2\pi R|\mathfrak{h}|\cos\varphi}\right] dR =$$

$$= \left[-\int_0^\pi f(R)\pi 2R^2 (d\cos\varphi) e^{i2\pi R|\mathfrak{h}|\cos\varphi}\right] dR$$

$$= \left[f(R)\frac{R}{|\mathfrak{h}|} 2\sin(2\pi R|\mathfrak{h}|)\right] dR = \left[f(R)\frac{R\lambda}{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)} \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda} R \sin\left(\frac{\chi}{2}\right)\right)\right] dR$$

Es sei:

$$f(R)4\pi R^2 = F(R); \quad 4\pi R \frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\lambda} = \eta. \quad (23)$$

Dann wird:

$$F_A = \int F(R) \frac{\sin \eta}{\eta} dR; \int F(R) dR = Z. \qquad (24)$$

Z ist die Zahl der Elektronen in der Elektronenatmosphäre des Atoms. (F_A ist dimensionslos).

Bei gegebener Funktion F(R) ist F_A abhängig vom Argument

$$\frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\lambda}$$

Die $S_{(klm)}$ in (20) sind den Konstanten der Fourier-Reihe für die im Raume des Gitters geltende $\psi(xyz)$-Funktion proportional. Nach der Gitterdefinition ist dieses $\psi(xyz)$ eine periodische Funktion mit der Elementarzelle als räumliche Periode:

$$\psi(xyz) = \sum_{klm} \psi(klm) e^{i2\pi(\mathfrak{k}_p \mathfrak{b}(klm))}$$

$\mathfrak{k}_p$ bedeutet den Ortsvektor des Punktes (xyz) nach (4).

$$\mathfrak{b}(klm) = k\mathfrak{b}_1 + l\mathfrak{b}_2 + m\mathfrak{b}_3.$$

($\mathfrak{b}_1 \mathfrak{b}_2 \mathfrak{b}_3$ — Grundvektoren des reziproken Gitters).

Die unendliche Summe ist für alle positiven und negativen ganzzahligen (klm)-Werte zu bilden. Nach den Definitionsgleichungen des reziproken Gitters (11) ergibt diese Reihe in der Tat gleiche ψ-Werte für sich entsprechende Punkte in verschiedenen Elementarzellen. Die Konstanten ergeben sich in üblicher Weise:

$$\psi(klm) = \frac{1}{(a_1 a_2 a_3)} \int\int\int \psi e^{i2\pi(\mathfrak{k}_p \mathfrak{b}(klm))} dx\, dy\, dz$$

(das Integral ist über die Elementarzelle zu erstrecken).

Also:

$$\psi(klm) = \frac{S(klm)}{(a_1 a_2 a_3)}; \quad |\psi(klm)| = \frac{|S(klm)|}{(a_1 a_2 a_3)}$$

Die Bestimmung von ψ ist, mathematisch genommen, mit der Auswertung einer dreifach unendlichen Zahl von „Reflexen" verknüpft. Physikalisch aber ist die Zahl der Reflexe sehr beschränkt, sodaß im allgemeinen nur mehr oder minder grobe Näherungen ermittelt werden können, zu deren Fundierung man auf Schätzungen und Hypothesen angewiesen ist. Bei der Pulveraufnahme tritt noch der Umstand hinzu, daß der gemessene Reflex allgemein nicht

eine einzelne Fourier-Konstante, sondern die Normensumme einer Anzahl von ihnen wiedergibt. Es ist ferner zu bemerken, daß ja überhaupt die gemessenen Werte nicht die Fourier-Konstanten selbst, sondern ihre Normen angeben. Der Phasenfaktor bleibt stets unbekannt.

Es ist bisher der Fall bei zu vernachlässigender Extinktion behandelt worden. Welche Aenderungen treten ein, wenn die Ektinktion zur Geltung kommt?

Ist in einem Kristall der Primärstrahl den Sekundärstrahlen an Intensität weit überlegen, wie es bei kleinen Kriställchen immer der Fall sein wird, so gelten folgende Intensitätsformeln [1]):

$$1) \qquad I^{I}_{(klm)} = I_0 \frac{|\psi'(klm)|^2}{4\mathscr{E}^2} \qquad (25)$$

— im Fall, daß der elektrische Verschiebungsvektor des Primärstrahles senkrecht zu der von Primär- und Sekundärstrahl gebildeten Ebene gerichtet ist.

$$2) \qquad I^{II}_{(klm)} = I_0 \frac{|\psi(klm)|^2}{4\mathscr{E}^2} \cos^2 \chi \qquad (25a)$$

— im Fall der Parallelität des genannten Vektors zu dieser Ebene.

Ausgenommen ist in beiden Fällen die Umgebung des Punktes $\mathscr{E} = 0$.

$I^{I}_{(klm)}$ bzw. $I^{II}_{(klm)}$ soll die Intensität des dem Reflex (klm) entsprechenden Strahles, I_0 diejenige des polarisierten Primärstrahles, $\psi'_{(klm)}$ den Strukturfaktor, $\mathscr{E}$ den betreffenden Anregungsfehler bezeichnen.

$$\psi'(klm) = \frac{1}{(a_1 a_2 a_3)} \iiint \psi' \, e^{i2\pi(k_p \, b(\overline{klm}))} \, dx \, dy \, dz.$$

ψ' gibt die Polarisation an.

$$\psi' = 1 - \frac{1}{\varepsilon} = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\pi(\nu'^2(xyz) - \nu_p^2)}$$

(ε — Dielektrizitätskonstante, N — Elektronendichte, über die anderen Bezeichnungen s. S. 6) [5]).

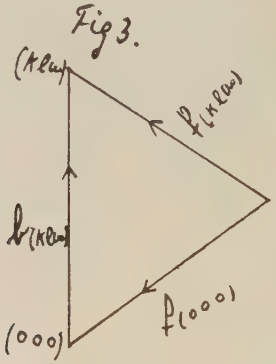
Der rechte Teil der Gleichung stellt eigentlich den Ausdruck für $\varepsilon - 1 = \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)\varepsilon$ dar; im Röntgengebiet aber ist ε sehr wenig von 1 verschieden. In diesem Gebiet ist ferner $\nu'^2(xyz)$ im allgemeinen $\nu^2(xyz)$ in (3) gleichzusetzen, da hier $(\nu^2(xyz) - \nu'^2(xyz))$ sehr klein gegenüber $\nu^2(xyz)$ ist.

Es ist also (nach (3)):

$$\psi' = -\frac{e^2}{\pi m \nu_p^2}\psi_2 \; ; \; |\psi'(klm)| \sim |\psi_2(klm)|$$

wo bei Vernachlässigung der Eigenfrequenzen ψ_2 durch ψ_1 zu ersetzen ist.

Die Bedeutung des Anregungsfehlers ergibt sich folgendermaßen:



Die Strahlen (im Innern des Kristalls) seien nach Richtung und Betrag mit $\mathfrak{k}_{(klm)}\left(\frac{\nu_p}{|\mathfrak{k}_{(klm)}|}\right.$ gleich Phasengeschwindigkeit$\left.\right)$ bezeichnet. Der Primärstrahl sei $\mathfrak{k}_{(000)}$. Es gilt sodann:

$$\mathfrak{k}_{(klm)} = \mathfrak{b}_{(klm)} + \mathfrak{k}_{(000)} \qquad (26)$$

wo $\mathfrak{b}_{(klm)}$ den Ortsvektor des Punktes (klm) im reziproken Gitter bedeutet. Der Anregungsfehler $\mathcal{E}$ eines Strahles ist durch die Beziehung

$$\mathcal{E} = |\mathfrak{k}_{(klm)}|\lambda - 1 \qquad (27)$$

definiert, wo λ die Wellenlänge im Vakuum bedeutet.

Bei nicht verschwindender Intensität wird $\mathcal{E}$ sehr klein gegen 1, also ist $|\mathfrak{k}_{(klm)}|$ stets annähernd gleich $\frac{1}{\lambda}$. Bei kleinen Kristallen ist der Anregungsfehler des Primärstrahles konstant, d. h. unabhängig von der Orientierung des Kristalles; folglich ist in (26) $\mathfrak{k}_{(000)}$ konstant. In Wirklichkeit wird bei Aenderung der Kristallorientierung die Richtung von $\mathfrak{k}_{(000)}$ infolge der Brechung etwas variieren. Diese Variation ist aber, wegen der sehr schwachen Brechung der Röntgenstrahlen, von einer Größenordnung, die niedriger ist als die der

Orientierungsänderung des Kristalles. Sie ist deswegen für unsere weiteren Betrachtungen belanglos. Im statistisch ungeordneten Pulver werden wir es mit allen möglichen Richtungen des nach Betrag konstanten Vektors $\mathfrak{b}_{(klm)}$ zu tun haben. Jeder Richtung der $\mathfrak{b}_{(klm)}$ entspricht eindeutig ein nach Richtung und Betrag bestimmter Vektor $\mathfrak{k}_{(klm)}$ Auf Grund der Gleichungen (25), (26), (27) wollen wir nun das Verhältnis der von der Ion.-Kammer bei verschiedenen Reflexen aufgenommenen Energiemengen zu ermitteln suchen.

Die Endpunkte des Vektors $\mathfrak{b}_{(klm)}$ für die Gesamtheit der Kristallite im Pulver werden eine Kugel gleichmäßig dicht belegen. Wir fassen zunächst die Punkte ins Auge,. die auf einem durch den Primärstrahl gehenden Meridian liegen. Daselbst wird einem Winkeldifferential $d\chi$ (für ein unendlich schmales Sekundärstrahlenbünndel; χ ist wie oben der Abbeugungswinkel) eine der Bogenlänge dl proportionale Punktmenge ($\rho\, dl$) entsprechen.

$$\rho dl = \rho \frac{d\chi}{\lambda \cos\left(\frac{\pi - \chi}{2}\right)} = \rho \frac{d\chi}{\lambda \sin\left(\frac{\chi}{2}\right)} \qquad (28)$$

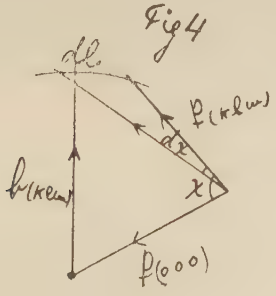
s. Fig. 4

ρ ist natürlich ebenfalls ein Differential: $\rho = \rho' dl'$, wo dl' ein Bogenlängenelem. des Breitenkreises, ρ' die Zahl der Kristallite im durchstrahlten Präparat dividiert durch die ganze Kugelfläche, also durch $4\pi b^2_{(klm)}$ bedeutet. $\rho' b^2_{(klm)} = \rho_1$ ist bei einem gegebenen Präparat konstant für alle $\mathfrak{b}$.

Es sei ferner $\mathcal{E}$ als Funktion des Winkels $\Delta\chi$ ausgedrückt. Der Nullpunkt sei so gewählt, daß in ihm

$$\left.\begin{aligned} \Delta\chi &= 0 \\ \mathcal{E} &= 0 \end{aligned}\right\}$$

gilt.



Durch Differentierung der Gleichung (s. (26)):

$$\mathfrak{b}^2(klm) = \mathfrak{k}^2(ooo) + \mathfrak{k}^2(klm) - 2\,|\,\mathfrak{k}(ooo)\,|\,|\mathfrak{k}(klm)|\cos\chi$$

erhalten wir:

$$2\,|\,\mathfrak{k}(klm)\,|\,d\,|\,\mathfrak{k}(klm)\,| - 2\,|\,\mathfrak{k}(ooo)\,|\,[\cos\chi d\,|\,\mathfrak{k}(klm)\,| - |\,\mathfrak{k}(klm)\,|\sin\chi d\chi] = 0$$

Wegen der Kleinheit der $\mathscr{E}$ ergibt sich unmittelbar nach (27):

$$\mathscr{E} - \cos\chi\,\mathscr{E} + \sin\chi\,d\chi = 0\,;\quad |\mathscr{E}| = \frac{\cos\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}\,\Delta\chi \qquad (29)$$

Aus (25), (28) und (29) bilden wir die Gleichungen:

$$I_1^{I}(klm) = I_0\rho\,\frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{2\lambda\cos^2\left(\frac{\chi}{2}\right)}\left|\psi(klm)\right|^2 \int \frac{d\chi}{(\Delta\chi)^2} \qquad (30)$$

$$I_1^{II}(klm) = I_0\rho\,\frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{2\lambda\cos^2\left(\frac{\chi}{2}\right)}\left|\psi'(klm)\right|^2 \cos^2\chi \int \frac{d\chi}{(\Delta\chi)^2}$$

Aus dem Integrationsbereich ist die Umgebung des Punktes $\Delta\chi = 0$ auszuschließen. Die Integration ist in einer Richtung vom Nullpunkt aus zu erstrecken. Das gleiche in der anderen Richtung ist durch Multiplikation mit 2 berücksichtigt.

Der Größe $I_{1\,(klm)}$ ist die Energie proportional, die einem unendlich schmalen Streifen dl′ des Debye-Scherrer-Ringes entspricht, unter Abzug desjenigen Teiles, der dem Nullpunktsbereich zukommt.

Die obere Integrationsgrenze wird schon bei kleinem Integrationsbereich unwesentlich. Wichtig ist die Frage über den Nullpunktsbereich und dessen Grenze. Die letztere ist durch die Kleinheit der Kriställchen und den daraus resultierenden Umstand bedingt, daß (wie vorhin erwähnt) die Sekundärstrahlen schwach gegen den Primärstrahl bleiben müssen. Die Gleichungen (25) gelten also nur unter den Bedingungen

$$\frac{|\psi'(klm)|^2}{4\mathscr{E}^2} \ll 1\,;\quad \frac{|\psi'(klm)|^2}{4\mathscr{E}^2}\cos_2\chi \ll 1\,; \qquad (31)$$

$\psi'(klm)$ liegt in der Größenordnung 10^{-6}.

Bei weitgehender Abnahme von $\mathscr{E}$ wird wohl praktisch $I_{(klm)}$ als Funktion von $\mathscr{E}$ sich in eine Konstante verwandeln. Zu inter-

essanten Ergebnissen gelangt man, wenn folgende Ansätze gemacht werden: 1. Es werden den Integrationen in (30) bestimmte untere Grenzen $(\Delta\chi)^{I}_{(klm)}$ und $(\Delta\chi)^{II}_{(klm)}$ so zugeordnet, daß unterhalb dieser $I_{(klm)}$ als von $\mathscr{E}$ unabhängig zu werten ist. 2. Für die diesen Werten $(\Delta\chi)^{I}_{(klm)}$ $(\Delta\chi)^{II}_{(klm)}$ entsprechenden $\mathscr{E}^{I}_{(klm)}$ bzw. $\mathscr{E}^{II}_{(klm)}$ wird, gemäß den Bedingungen (31), geschrieben:

$$\frac{1}{\mathscr{E}^{I}_{(klm)}} = g_1 + g_2 \frac{1}{|\psi'_{(klm)}|}$$

$$\frac{1}{\mathscr{E}^{II}_{(klm)}} = g_1 + g_2 \frac{1}{|\psi'_{(klm)}| \cos\chi}$$

wo g_1 und g_2 von den Kristalldimensionen, nicht aber vom Reflex abhängen.

Für die $(\Delta\chi)_{(klm)}$ erhalten wir dann (nach (29)):

$$\frac{1}{(\Delta\chi)^{I}_{(klm)}} = \left[g_1 + g_2 \frac{1}{|\psi'_{(klm)}|} \right] \frac{\cos\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}$$

$$\frac{1}{(\Delta\chi)^{II}_{(klm)}} = \left[g_1 + g_2 \frac{1}{|\psi'_{(klm)}| \cos\chi} \right] \frac{\cos\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}$$

Das Integral in (30) wird gleich $\frac{1}{(\Delta\chi)_{(klm)}}$. Für den Bereich des Nullpunktes ergibt sich der gleiche Wert $\frac{(\Delta\chi)_{(klm)}}{[(\Delta\chi)_{(klm)}]^2}$. Man wird also für die Energiemenge $E^{I}_{1(klm)}$, die $I^{I}_{1(klm)}$ mitsamt dem Nullpunktsbereich entspricht, schreiben können:

$$E^{I}_{1(klm)} \sim I_0 \rho \frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\lambda \cos^2\left(\frac{\chi}{2}\right)} |\psi'_{(klm)}|^2 \frac{1}{(\Delta\chi)^{I}_{(klm)}}$$

Oder:

$$E^{I}_{1(klm)} \sim I_0 \rho_1 \frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\lambda\, b^2_{(klm)} \cos^2\left(\frac{\chi}{2}\right)} |\psi'_{(klm)}|^2 \frac{dl'}{(\Delta\chi)^{I}_{(klm)}}$$

(s. S. 19).

Die Integration über den Breitenkreis liefert: (s. Fig. 4).

$$E^{I}_{i_1(klm)} \sim I_0 \rho_1 \frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\lambda b^2_{(klm)} \cos^2\left(\frac{\chi}{2}\right)} |\psi'_{(klm)}|^2 \frac{2\pi|b_{(klm)}| \cos\left(\frac{\chi}{2}\right)}{(\Delta\chi)^{I}_{(klm)}}$$

$E^{I}_{i_1(klm)}$ ist die Energiemenge, die einem ganzen Debye-Scherrer-Ring zukommt. Die Ion.-Kammer, deren Spalt die Höhe h habe, wird

$$E^{I}_{(klm)} = E^{I}_{i_1(klm)} \frac{h}{2\pi R \sin\chi}$$

aufnehmen. R bezeichnet den Abstand des Spaltes vom Pulverpräparat. Wir erhalten also endgültig:

$$E^{I}_{(klm)} \sim I_0 \rho_1 \frac{h}{R} \frac{|\psi'_{(klm)}|^2}{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\chi}{2}\right) (\Delta\chi)^{I}_{(klm)}} \tag{32}$$

$$= I_0 \rho_1 \frac{h}{R} \frac{|\psi'_{(klm)}|^2}{\sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right) \cos\left(\frac{\chi}{2}\right)} \left[g_1 + g_2 \frac{1}{|\psi'_{(klm)}|} \right]$$

Analog ergibt sich für den Fall $I^{II}_{i(klm)}$:

$$E^{II}_{(klm)} \sim I_0 \rho_1 \frac{h}{R} \frac{|\psi'_{(klm)}|^2 \cos^2\chi}{\sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right) \cos\left(\frac{\chi}{2}\right)} \left[g_1 + g_2 \frac{1}{|\psi'_{(klm)}| \cos\chi} \right]$$

Bei unpolarisierter Strahlung erhält man:

$$E_{(klm)} \sim I_0 \rho_1 \frac{h}{R} \frac{1}{\sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right) \cos\left(\frac{\chi}{2}\right)} [g_1 |\psi'_{(klm)}|^2 (1 + \cos^2\chi) + g_2 |\psi'_{(klm)}| (1 + \cos\chi)]$$

Beim Zusammenfallen mehrerer Reflexe ist natürlich die entsprechende Summe zu bilden. Wird $g_2 = 0$ gesetzt, so erhält man einen Ausdruck, der bezüglich der Winkelabhängigkeit dem klassischen (s. (19)) völlig analog ist. Im Glied mit g_2 präsentiert sich dagegen der für die Extinktionswirkung charakteristische Ausdruck, mit erster Potenz des Strukturfaktors und des $\cos\chi$ im Polarisationsfaktor.

Wir sind bei unserer Ableitung vom Einzelkriställchen ausgegangen. Der Größe $I_{(klm)}$ in (25) entspricht der Energiestrom des Sekundärstrahles im Einzelkriställchen. Er ist der Fläche des Kristallschnittes, also dem Quadrat der Kristalldimension proportional.

p_1 ist der Zahl der Kriställchen im Präparat proportional, also bei konstanter Masse desselben umgekehrt proportional der dritten Potenz der Kristalldimension. Folglich ist $E_{(klm)}$, dividiert durch den Klammerausdruck, umgekehrt proportional der linearen Kristalldimension. Unabhängig vom Wert der gemachten Ansätze, zu denen sonst keine Berechtigung vorzuliegen scheint, ergibt sich aus den obigen Ueberlegungen mit ziemlicher Sicherheit, daß hier der Betrag der gestreuten Energie von der Kristalldimension abhängen muß Dies kann ein Mittel zur Prüfung des Vorhandenseins einer Extinktionswirkung liefern. Denn $\mathfrak{E}\Delta$ in (19) ist nur der Gesamtzahl der Elementarzellen im Präparat proportional (das in der Gleichung vorkommende Integral ist bei parallelepip. geformten Kristallen der Zahl der Elementarzellen im Kristall gleich [6]) und müßte bei weiterer Pulverisierung unverändert bleiben. Es ist interessant $E_{(klm)}$ mit dem entsprechenden auf Grund der klassischen Theorie abgeleiteten Wert (vgl. (32), (19)) im Grenzgebiet des Gültigkeitsbereiches dieser Theorie — Kristalldimension 10^{-4} [7]) — größenordnungsmäßig zu vergleichen.

$$E \sim d^2\left(\frac{Ne^2}{\pi m \nu_p^2}\right)^2 \frac{1}{(\Delta\chi)_{(klm)}} \sim (10^{-4})^2 \left[\frac{10^{24}(10^{-20})^2 c^2}{\pi 10^{-27}(10^8)^2 c^2}\right]^2 \frac{1}{10^{-4}} = 10^{-15}$$

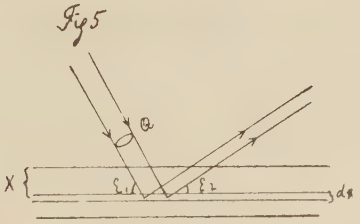
$$\mathfrak{E}\Delta = \frac{\lambda^3 e^4}{(a_1 a_2 a_3)\, c^4 m^2}\, q \sim \frac{(10^{-20})^4}{(10^{-27})^2}(10^4)^3 = 10^{-14}$$

(d bedeutet die Kristalldimension, c — Lichtgeschwindigkeit, q Zahl der Elementarzellen im Kristall). Die Werte liegen in beiden Fällen in der gleichen Größenordnung.

Absorptionsfaktor.

Die Dichte der Substanz sei K, ihr linearer Absorptionskoeffizient μ; $< E_1$ der Eintrittswinkel des einfallenden Strahles, $< E_2$ der Austrittswinkel des gestreuten Strahles. Der senkrechte Querschnitt des einfallenden Strahles habe den Flächeninhalt Q.

Fig 5



Das Pulverpräparat stellt eine sehr weite und dicke Schicht dar. Diese Schicht ist so weit, daß bei jedem Einfallswinkel die ganze einfallende Strahlenfront auf sie trifft; sie ist so dick, daß die Primärstrahlung von ihr ganz absorbiert wird. Wir denken uns die Pulverschicht in sehr kleine Teilschichten von der Höhe dx geteilt. In jeder Teilschicht wird die Substanzmenge $\left(K \frac{Q}{\sin E_1} dx\right)$ durchstrahlt. Ist der Abstand der Teilschicht von der Oberfläche x so ist der vom einfallenden Strahl zurückgelegte Weg $\frac{x}{\sin E_1}$, der vom austretenden: $\frac{x}{\sin E_2}$. Die von jeder Teilschicht während der Zeiteinheit in die Kammer gestreute Energie $d\mathcal{E}$ ist:

$$d\mathcal{E} = C \frac{KQ}{\sin E_1} e^{-\mu x\left(\frac{1}{\sin E_1} + \frac{1}{\sin E_2}\right)} dx = C \frac{KQ}{\sin E_1} e^{-\mu x\left(\frac{\sin E_1 + \sin E_2}{\sin E_1 \sin E_2}\right)} dx$$

In C sind alle anderen Faktoren zusammengefaßt. Die gesamte während der Zeiteinheit in die Kammer gestreute Energie ist:

$$\mathcal{E} = \int_0^\infty C \frac{KQ}{\sin E_1} e^{-\mu x \frac{\sin E_1 + \sin E_2}{\sin E_1 \sin E_2}} dx = CKQ \frac{\sin E_1 \sin E_2}{\sin E_1 \mu (\sin E_1 + \sin E_2)}$$

$$= CKQ \frac{1}{\mu\left(1 + \frac{\sin E_1}{\sin E_2}\right)}$$

Ist $E_1 = E_2$, so wird

$$\mathcal{E} = CKQ \frac{1}{2\mu}$$

Wird für C der entsprechende Ausdruck aus Gleichung (19), und zwar für das ganze Primärbündel, eingesetzt, so ergibt sich:

$$\mathcal{E} = \frac{e^4 \lambda^3}{c^4 m^2 16 (a_1 a_2 a_3)} \left(\sum_i P_{oi} Q_i\right) \frac{h}{R} n |S|^2 \frac{1 + \cos^2 \chi}{\sin^2\left(\frac{\chi}{2}\right) \cos\left(\frac{\chi}{2}\right)} \frac{K}{\mu} \iiint f(Ai) dA_1 dA_2 dA_3 \tag{33}$$

K ist hier die in der Raumeinheit enthaltene Zahl der Kristallite, dividiert durch 4π Im Summenfaktor ist über alle Primärstrahlen zu summieren. Er stellt die in der Zeiteinheit einströmende Energie des Primärbündels dar. Den etwas verschiedenen Richtungen der Primärstrahlen entsprechend muß der Spalt der Ion.-Kammer gehörig erweitert werden, damit er die gesamte Energie $\mathcal{E}$ aufnehmen kann. Für parallelepip. Kristalle liefert das Integral die Zahl der Basiszellen im einzelnen Kristall. K multipliziert mit diesem Integralwert ist der Massendichte des Präparates proportional. Dieser Größe ist auch der Absorptionskoeffizient μ proportional. $\mathcal{E}$ wird also von der Präparatdichte unabhängig sein. Analoges ist auch über den Fall mit Extinktion zu sagen. Auch da wird E unabhängig von der Zahl der Kriställchen in der Raumeinheit sein. Es ist aber nach obigen Ueberlegungen nicht unabhängig von der Kristalldimension.

Kapitel 2.

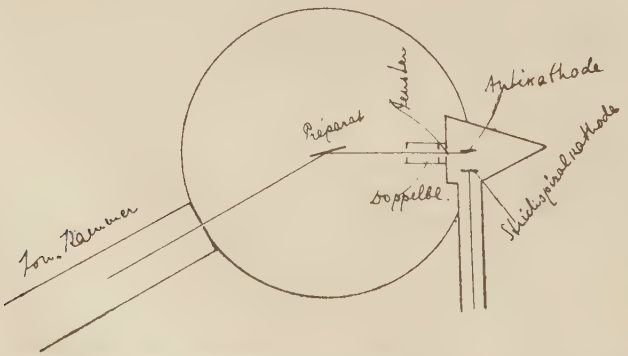
Es ist bei den Untersuchungen die CuKα-Linie als Primärstrahlung benutzt worden. Als Strahlungsquelle diente eine Ott-Glühkathodenröhre mit Strichfokus. Röhrenspannung und Stromstärke betrugen bei starken Reflexen ca. 40 KV bzw. 20 MA; bei schwächeren — 45 KV bzw. 30 MA. Die Messungen wurden mit Ion.-Kammer und Wulffschem Saitenelektrometer ausgeführt. Die Ion.-Kammer war mit Luft gefüllt. Das Elektrometer hatte eine Hilfsspannung von 300 V. Seine Empfindlichkeit wurde bei schwachen Reflexen bis zu 700 Skalenteilen pro Volt gesteigert, bei stärkeren Reflexen betrug sie 400 Skt./V. Das von dem Ionisierungsstrom aufgeladene System von Drähten zwischen Ion.-Kammer und Elektrometer hatte eine Kapazität von ca. 150 cm.

Die ganze Apparatur war aufs sorgfältigste elektrostatisch geschützt. Bei dem im Meßraum bestehenden hohen elektrischen Potentialgefälle und dessen während des Röhrenbetriebes unvermeidlichen Schwankungen ist die Beschaffenheit des elektrostatischen Schutzes von überaus großer Bedeutung für den Wert der Messungen. Die letzteren setzen ein konstantes elektrisches Feld im ganzen geschlossenen Raum voraus, in dem sich das aufzuladende Drahtsystem befindet. Bei solchem Feld ist die Verschiebung

des Elektrometerfadens nur eine Funktion der Aufladung. Allerdings reicht unter den gegebenen Verhältnissen der elektrostatische Schutz allein nicht aus. Im Röntgenraum ist die Luft stark ionisiert [8]), insbesondere findet eine intensive Ionenbildung an den Spitzen des mit der Kathode verbundenen Teiles der Apparatur statt. Die negativen Raumladungen wandern von Kathode zur Erde, diffundieren in das Innere der Meßapparatur hinein und lagern sich auf dem isolierten Drahtsystem ab. Der Effekt hängt von der Höhe und Verteilung der Ionenkonzentration ab. Die Erscheinung ist im Elektrometer als stetige regelmäßige negative Aufladung des enterdeten Fadens wahrnehmbar. Der Effekt wird durch Beseitigung der Spitzen und Kanten an der Apparatur sowie durch Herabsetzung der Röhrenspannung reduziert. Wir haben die sich aus ihm ergebende Korrektion voll berücksichtigt.

Zur Ausschaltung der thermischen Wirkungen ist das Elektrometer in eine dicke Watteschicht gewickelt worden.

Das exponierte Pulver befand sich bei den Messungen in einem dünnwandigen auf einer Seite mit Pappe beklebten Holzring. (Durchmesser 1,8 cm.) Auf solche Weise ist es nicht mehr notwendig gewesen, das Pulver stark zu pressen, wodurch eine Orientierung der Kriställchen herbeigeführt werden kann, wie es oft beobachtet worden ist. Das Präparat war in fokussierender Stellung placiert, und zwar bei gleichen Abständen (ca. 25 cm) vom Brennpunkt der Röhre und Schlitz der Ion.-Kammer. Ein- und Austrittswinkel sind somit gleich groß gewesen.



Die Oeffnung der Doppelblende hatte einen Durchmesser von ca. 2 mm. Wegen der zur Strahlenrichtung nahezu parallelen

Lage der Antikathode ist die Konvergenz der Primärstrahlung in der horizontalen Ebene viel kleiner gewesen, als wie es sonst der gegebenen Blendenöffnung und deren Abstand vom Präparat entsprechen würde (in unserem Falle würden sich 30′ ergeben). Der weit geöffnete Spalt der Ion.-Kammer entsprach einem Winkel von 0,9° und konnte die volle Breite der Debye-Scherrer-Ringe aufnehmen. Es war somit die Voraussetzung für die Anwendung der Formel (33) gegeben.

Das bei den Messungen benutzte Verfahren ist das folgende:

1. Es wird die Ion.-Kammer in irgendeiner Lage, die mit der Primärstrahlrichtung den Winkel α bilden möge, fixiert. Darauf wird die Achse des Spektrometers mit dem Präparat so lange gedreht, bis die Ebene der vertikalen Präparatfläche sich parallel zur Achse der zylinderförmigen Ion.-Kammer stellt. Sodann wird die Spektrometerachse um $\frac{\alpha}{2}$ zurückgedreht. Bei weiterer Drehung der Ion.-Kammer um den Winkel β wird das Präparat um $\frac{\beta}{2}$ gedreht.

2. Es werden Ion.-Kammer und Spektrometerachse auf den gewünschten Winkel eingestellt.

3. Der enterdete Elektrometerfaden wird mit Hilfe eines Akkumulators und Widerstandskastens bis zu einem bestimmten Ausschlag aufgeladen. Der Betrag dieses Ausschlages ist ungefähr der Hälfte desjenigen gleich, der bei der Messung stattfindet, seine Richtung ist entgegengesetzt derjenigen bei der Messung.

4. Nun wird der Bleischirm an der Blende gehoben und die Bewegung des Fadens in Richtung zum Nullpunkt setzt ein. Beim Ueberstreichen eines gewissen Teilstriches wird die Stoppuhr in Gang gesetzt. Es wird die Zeit gemessen, die der Faden für die Zurücklegung eines bestimmten Weges auf der Skala, dessen Mitte ungefähr im Nullpunkt liegt, braucht.

5. Die Blende der Röntgenröhre wird wieder abgeschirmt, der Faden des Elektrometers geerdet.

6. Kammer und Spektrometer werden auf den anderen gewünschten Winkel umgestellt und das in 3, 4 und 5 Angegebene wiederholt.

Bei vergleichenden Messungen an zwei Stellen wird der überstrichene Skalenbereich gleich groß gewählt, dem Faden also die

gleiche Ladung zugeführt. Die Intensitäten verhalten sich wie die Reziproken der gemessenen Zeiten. Der Vergleich der Zeiten bei gleichen Aufladungen ist deswegen zweckmäßig, weil er einmal die Ergebnisse von einer Eichungskurve, die bei größeren Ausschlägen stark gekrümmt ist, unabhängig macht; zweitens steigert er die Genauigkeit der Angaben, sofern sie von der Schätzung in den Intervallen zwischen den Teilstrichen abhängt, denn bei der verhältnismäßig langsamen Bewegung des Elektrometerfadens entsprechen einem Intervall der Elektrometerskala mehrere des Stoppuhrzifferblattes.

Die in 3 beschriebene Methode wurde aus folgendem Grunde benutzt: Die Aufladezeiten betrugen 0,5—3 Minuten. Selbst bei den sorgfältig hegestellten und sauber gehaltenen Bernsteinisolatoren, wie sie hier in Benutzung waren, darf die Möglichkeit eines Fehlers durch Ladungsabfluß nicht außer Acht gelassen werden. Bei der angewandten Methode ist der zeitliche Potentialverlauf des Elektrometerfadens ein annähernd symmetrischer zum Nullpunkt, sodaß die zugeflossenen Elektrizitätsmengen beider Vorzeichen sich entgegenwirken. Wie weit durch die angewandte Methode ein eventueller Fehler herabgesetzt wird, ist aus folgender Rechnung ersichtlich.

Es sei: C — Kapazität des Elektrometers.
W — Widerstand der Isolatoren.
I_i — Ionisationsstrom.
E — Ladung des Elektrometers (Funktion der Zeit).

Die Aufladung des Elektrometers ist durch folgende Differentialgleichung bestimmt:

$$\frac{dE}{dt} = I_i - \frac{E}{CW}$$

Wir setzen:

$$I_i - \frac{E}{CW} = X, \quad dX = -\frac{1}{CW}\, dE.$$

Es wird:

$$-CW\frac{dX}{dt} = X, \quad d\lg X = -\frac{1}{CW}dt$$

$$I_i - \frac{E}{CW} = Ke^{-\frac{t}{CW}}, \quad E = I_i CW - K_1 e^{-\frac{t}{CW}}$$

K_1 ist durch die Anfangsbedingungen gegeben. Im Fall, daß der

Faden am Anfang der Messung ungeladen ist, sind die Anfangsbedingungen:

$$\left.\begin{matrix} t = 0 \\ E = 0 \end{matrix}\right\} \quad (1)$$

Dann ist: $K_1 = I_i CW$.

Also:

$$E = I_i CW\left(1 - e^{-\frac{t}{CW}}\right)$$

Bei gleichen E und verschiedenen I_i gilt dann die Gleichung:

$$I_i^I\left(1 - e^{-\frac{t^I}{CW}}\right) = I_i^{II}\left(1 - e^{-\frac{t^{II}}{CW}}\right)$$

Oder:

$$I_i^I\left(1 - e^{-\frac{t^I}{CW}}\right) = I_i^I \frac{t^I}{CW}\left(1 - \frac{t^I}{2CW} \cdots\right) = I_i^{II} \frac{t^{II}}{CW}\left(1 - \frac{t^{II}}{2\,CW} \cdots\right)$$

Bei den Anfangsbedingungen (1) ist der durch die Annahme der Proportionalität zwischen Aufladezeiten t^I, t^{II} und Ion.-Strömen I_i^I, I_i^{II} bedingte Korrektionsfaktor von der Größenordnung:

$$\begin{pmatrix} 1 - \frac{t^I}{2CW} \\ 1 - \frac{t^{II}}{2CW} \end{pmatrix}$$

Bei der von uns benutzten Methode sind die Anfangsbedingungen:

$$\left.\begin{matrix} t = 0 \\ E = -E_1 \end{matrix}\right\} \quad (2)$$

Es ist dann: $K_1 = I_i CW + E_1$

Also:

$$E = I_i CW\,(1 - e^{-\frac{t}{CW}}) - E_1 e^{-\frac{t}{CW}}$$

Die Messung wird abgebrochen, wenn

$$E = E_1.$$

geworden ist.

Folglich:

$$E_1 = I_i CW \frac{1 - e^{-\frac{t}{CW}}}{1 + e^{-\frac{t}{CW}}}$$

In der Potenzreihenentwicklung des letzten Bruchfaktors nach $\left(\frac{t}{CW}\right)$

verschwindet das Glied mit $\left(\frac{t}{CW}\right)^2$. Dem obigen Korrektionsfaktor wird hier einer von der Größenordnung

$$\left(\frac{1-\frac{1}{12}\left(\frac{t^I}{CW}\right)^2}{1-\frac{1}{12}\left(\frac{t^{II}}{CW}\right)^2}\right)$$

entsprechen.

Es ist zunächst für jede untersuchte Substanz eine stetige Kurve der Intensität im gesamten weiten Winkelbereich, der alle zu messenden Reflexe enthält, aufgenommen worden. Die von der koh. Strahlung gebildeten Maxima heben sich da als steile Berge ab. Sodann wurden die vergleichenden Messungen an den Reflexen durchgeführt: 1. Die zwei Reflexen entsprechenden Intensitäten mehrmals hintereinander gemessen. 2. Die Reflexe mit den benachbarten Stellen in der kontinuierlichen Kurve verglichen und der oft sehr beträchtliche Anteil der inkohärenten Strahlung genau festgestellt und abgezogen. Das gleiche ist an verschiedenen Präparaten wiederholt worden.

Das benutzte Pulver war außerordentlich feinkörnig. Beim verhältnismäßig weniger feinen Kupferpulver ist auf Grund der im Kap. 1 (S. 22/23) dargelegten Erörterungen geprüft worden, ob eine Extinktionswirkung vorhanden ist. Es wurden zwei Pulverpräparate verglichen: Das eine ungemörsert, das andere sorgfältigst gemörsert und durch ein sehr feinmaschiges Tuch filtriert. Die Abweichungen in den Meßergebnissen überschritten die Fehlergrenze nicht. In Tab. 1 sind die Resultate der vergleichenden Messungen an den Reflexen und der inkohär. Strahlung der Nachbarstellen, die von der Extinktion unabhängig ist (soweit von der veränderten Absorption abgesehen wird), zusammengestellt. Es ist hier in beiden Fällen für jeden Reflex der Anteil der koh. Strahlung angegeben, d. h. $1-\frac{I_n}{I_r}$ wenn I_r und I_n die Intensität in der Reflexions- bzw. Nachbarstelle bezeichnen.

Tabelle 1.

Indices	Abbeugungswinkel	Anteil der koh. Strahlung; ungemörsert	gemörsert
111	43° 29,4′	0,78	0,78
200	50° 39,2′	0,65	0,62
220	74° 27,2′	0,50	0,51
311	90° 22,2′	0,49	0,45

Kapitel 3.

Ergebnisse.

Die untersuchten Substanzen Cu, Ag, Cu_2O und Ag_2O kristallisieren kubisch. Die Kantenlängen und die Anordnung der Atomstreuzentren in den Basiszellen sind in Tab. 2, die Strukturfaktoren (s. S. 14 (20)) in Tab. 3 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Subst.	Kantenlänge	Zahl d. Atome i. d. Basiszelle	Koord. d. Atomzentren i. d. Basiszelle Cu	Ag	O
Cu	3,60	4	0 0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0		
Ag	4,08	4		0 0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0	
Cu_2O	4,26	4 Cu 2 O	$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$		0 0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
Ag_2O	4,69	4 Ag 2 O		$\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{1}{4}$	0 0 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$

(Etwaige in der Literatur angegebene geringe Abweichungen von den angeführten Werten der Kantenlängen können bei den vorliegenden Rechnungen vernachlässigt werden).

Tabelle 3.

Indices	Strukturfaktor Cu	Cu_2O	Ag	Ag_2O
111	$4F_A$(Cu)	$4F_A$(Cu)	$4F_A$(Ag)	$4F_A$(Ag)
200	„	$4F_A$(Cu) $-2F_A$(O)	„	$4F_A$(Ag) $-2F_A$(O)
220	„	$4F_A$(Cu) $+2F_A$(O)	„	$4F_A$(Ag) $+2F_A$(O)
311	„	$4F_A$(Cu)	„	$4F_A$(Ag)
222	„	$4F_A$(Cu) $-2F_A$(O)	„	$4F_A$(Ag) $-2F_A$(O)

In den nachfolgenden Tabellen sind die Messresultate wiedergegeben. Die |S|r-Spalte enthält die relativen [S]-Werte — s. (5), (33) — unter Zuordnung der Zahl 1,00 demjenigen Wert, der dem Reflex beim kleinsten Abbeugungswinkel entspricht.

Tabelle 4.
Kupfer

Abbeugungswinkel	Ind.	Strukturfaktor	|S|r
43° 29,4′	111	$4 F_A$ (Cu)	1,00
50° 39,2′	200	„	0,91
74° 27,2′	220	„	0,75
90° 22,2′	311	„	0,58
95° 37,4′	222	„	0,55

Tabelle 5.
Silber

Abbeugungswinkel	Ind.	Strukturfaktor	|S|r
38° 9,6′	111	$4 F_A$ (Ag)	1,00
44° 21,0′	200	„	0,90
64° 31,4′	220	„	0,72
77° 30,0′	311	„	0,63
81° 39,0′	222	„	0,58

Tabelle 6.
Cu_2O

Abbeugungswinkel	Ind.	Strukturfaktor	|S|r
36° 24,8′	111	$4 F_A$ (Cu)	1,00
42° 17,8′	200	$4 F_A$ (Cu) $-2 F_A$ (O)	0 78
61° 21,6′	220	$4 F_A$ (Cu) $+ 2 F_A$ (O)	0,77
73° 29,8′	311	$4 F_A$ (Cu)	0,56
77° 21,2′	222	$4 F_A$ (Cu) $-2 F_A$ (O)	0 51

Tabelle 7.

Ag_2O

Abbeugungswinkel	Ind.	Strukturfaktor	|S|r
32° 58,6′	111	$4 F_A(Ag)$	1,00
38° 15,6′	200	$4 F_A(Ag) - 2 F_A(O)$	0,91
55° 13,2′	220	$4 F_A(Ag) + 2 F_A(O)$	0,72
65° 50,4′	311	$4 F_A(Ag)$	0,51

Zu den Tab. 8—9. An den Gemischen ist eine begrenzte Zahl von Reflexen (an den Tab. oben angegeben) gemessen worden. Die den anderen Reflexen entsprechenden Zahlen sind aus den Zahlenverhältnissen der Tab. 4—7 errechnet.

Tabelle 8.

Gemisch: $2 Cu + Cu_2O$

Die am Gemisch gemessenen Reflexe: Cu_2O: 111, 220; Cu: 200

Abbeugungswinkel	Ind.	Cu_2O Strukturfaktor	|S|r	2 Cu Strukturfaktor	|S|r
36° 24,8′	111	$4 F_A(Cu)$	1,00		
42° 17,8′	200	$4 F_A(Cu) - 2 F_A(O)$	0,78		
43° 29,4′	111			$4 F_A(Cu)$	0,87
50° 39,2′	200			„	0,79
61° 21,6′	220	$4 F_A(Cu) + 2 F_A(O)$	0,77		
73° 29,8′	311	$4 F_A(Cu)$	0,56		
74° 27,2′	220			„	0,65
77° 21,2′	222	$4 F_A(Cu) - 2 F_A(O)$	0,51		
90° 22,2′	311			„	0,50
95° 37,4′	222			„	0,48

Tabelle 9.

Gemisch: 2 Ag + Ag_2O

Die am Gemisch gemessenen Reflexe: Ag_2O: 220; Ag: 200

Abbeugungswinkel		Ind.	Ag_2O Strukturfaktor	|S|r	2 Ag Strukturfaktor	|S|r
32°	58,6′	111	$4 F_A(Ag)$	1,00		
38°	..9,6′	111			$4 F_A(Ag)$	1,12
38°	15,6′	200	$4 F_A(Ag) - 2 F_A(O)$	0,91		
44°	21,0′	200			„	1,01
55°	13,2′	220	$4 F_A(Ag) + 2 F_A(O)$	0,72		
64°	31,4′	220			„	0,81
65°	50,4′	311	$4 F_A(Ag)$	0,51		
77°	30,0′	311			„	0,71
81°	39,0′	222			„	0,65

Es wird gewöhnlich für F_A der Ausdruck (24) gesetzt. F_A ist dann überall reell, und es kann für jede Atomart eine F_A-Kurve gebildet werden, die jedem Abbeugungswinkel als Abscisse einen bestimmten F_A-Wert als Ordinate zuordnet. Experimentell lassen sich natürlich nur einzelne Punkte einer solchen Kurve ermitteln. Theoretisch ist die letztere durch den Ansatz für die Funktion F(R) bestimmt. Armstrong [10]) hat eine F_A-Kurve für Kupfer, Wyckoff [11]) eine solche für Sauerstoff (ermittelt aus der Streuung von NiO) angegeben. In Tab. 10 sind (nach Morton [12])) aus diesen Kurven die Werte für die Reflexionswinkel des Cu_2O zusammengestellt.

Tabelle 10.

Abbeugungswinkel	$F_A(O)$	$F_A(Cu)$
36°	5,5	18,3
42°	5,0	16,4
61°	3,4	12,9
73°	2,6	11,2
77°	2,4	10,4

Wir wollen uns nun einer Diskussion der Fig. I—III zuwenden.

Die Kurve der Kupferkomponente (Fig. I) geht bei Extrapolation durch den (2Cu)-Punkt aus Cu_2O. Wird das Verhältnis $\frac{F_A(Cu)}{F_A(O)}$

Fig. I. Zu Tabelle 8.

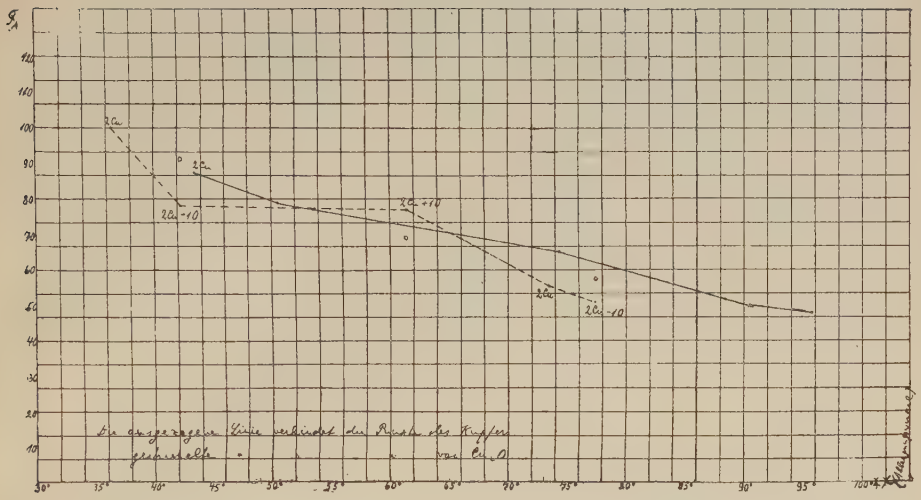


Fig. II. Zu Tabelle 9.

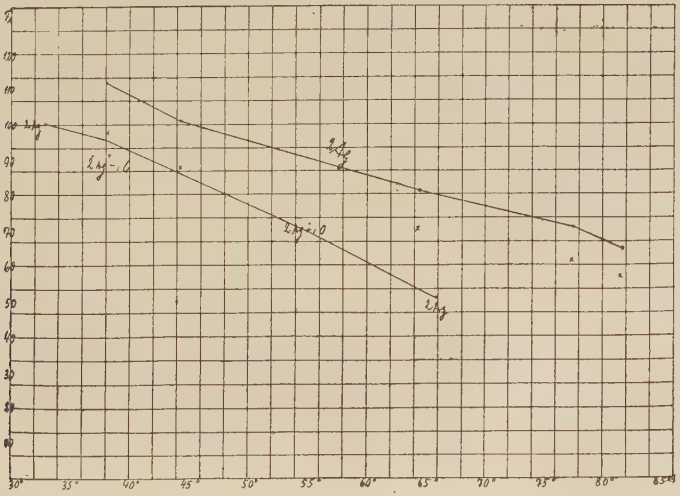
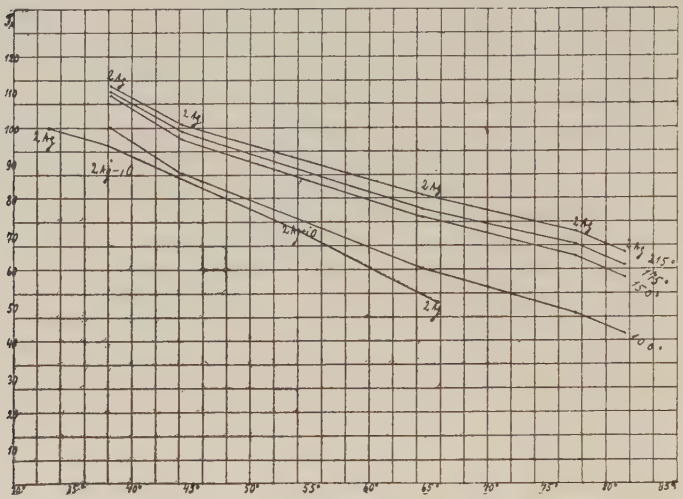


Fig. III.



der Tab. 10 entnommen, so ergibt sich aus Cu_2O für den (2Cu)-Punkt bei 42° eine Lage (durch o angedeutet), die ebenfalls sehr angenähert in die Kurve der Kupferkomponente fällt. Beim dritten Reflex des Cu_2O ist das Aehnliche nicht mehr der Fall. Es findet hier vielmehr eine merkliche Senkung des |S|r-Wertes statt, die bei den weiteren Reflexen des Cu_2O sehr empfindlich zunimmt. Ein analoges Phänomen, in gesteigertem Maße, bringen die ($2Ag + Ag_2O$)-Kurven zum Ausdruck (Fig. II). Bei Bewertung der letzteren müssen in bezug auf die Lage der Kurven zueinander (was den Messungen am Gemisch entnommen ist), wegen der Schwäche der Reflexe beim ($2Ag + Ag_2O$)-Gemisch, die Fehlergrenzen weit gezogen werden. Die Kreuze geben die relative Lage der (2Ag)-Kurvenpunkte nach Reduktion ihrer Ordinaten um $^2/_{15}$ an. Die ersten zwei Kreuze fallen dann auf die aus den |S|r-Werten des Ag_2O zu konstruierende (2Ag)-Kurve. Die anderen bleiben beträchtlich höher als diese.

Eine gewisse Erklärung für diese Erscheinung kann die Berücksichtigung des Temperaturfaktors geben. Der Temperatureinfluß läßt sich nach Waller [13]) in der Weise beschreiben, daß der Atomfaktor in der Form

$$e^{-M} F_{A0} = F_{AT}$$

dargestellt wird. F_{A0} ist der Atomfaktor in der obigen Definition

bei ruhenden Streuzentren, e —die Basis der nat. Logar.; $M = f(T\chi\lambda)$ ist eine Funktion von abs. Temperaur T, Abbeugungswinkel χ und Wellenlänge λ, deren Form von den Gitterkräften und Atommassen abhängt. Der gleichen Atomart in verschiedenen Substanzen sind verschiedene $M = f(T\chi\lambda)$ zuzuordnen. Bei kubischen Kristallen kann [14])

$$M = f'(T) \left(\frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\lambda} \right)^2$$

gesetzt werden, wo f'(T) bei gegebener Substanz und Atomart nur von der Temperatur abhängt. Bei kubischen Kristallen mit einer Atomart läßt sich M folgendermaßen ausdrücken: [15])

$$M = \frac{0{,}571 \cdot 10^{-12}}{A\Theta} \; 2\left[\frac{1}{4} + \frac{\Phi(x)}{X} \right] \left(\frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\lambda} \right)^2$$

A — Atomgewicht, Θ — charakteristische Temperatur, $X = \frac{\Theta}{T}$

$\Phi(x)$ — eine gewisse Funktion von X, die in der zitierten Arbeit von Debye auch tabellarisch dargestellt ist. λ ist in cm., Θ — in ^{0} nach Cels. auszudrücken.

Die charakteristische Temperatur des Silbers ist zu 215 ^{0} gefunden worden [18]). In Fig. III sind für das Silber 4 Kurven für verschiedene charakteristische Temperaturen Θ mit gleichem Maßstabe wie in Fig. II gezeichnet. Bei $\Theta = 215^0$ ist die von uns ermittelte |S|r-Kurve aus Fig. II wiedergegeben. Die entsprechenden Werte der anderen Kurven sind durch Multiplikation mit dem Faktor

$$e^{M(215^0)} \quad e^{-M(\Theta)}$$

gebildet, wo der Index bei M die betreffende charakteristische Temperatur angibt. Die Figur zeigt also, wie unsere Silberkurve bei veränderten Gitterkräften (aber unveränderter Temperatur) verlaufen würde. Als fünfte ist die Ag_2O-Kurve aus Fig. II reproduziert. Die von dem Temperatureinfluß herrührende Aenderung nimmt mit dem Abbeugungswinkel zu und stimmt also in ihrer Tendenz mit den Beobachtungen überein. Immerhin scheint der Temperatureinfluß allein keine befriedigende Erklärung der Beobachtungen geben zu können.

Nach Abschluß unserer Messungen ist eine Arbeit von Morton [12]) (oben zitiert) über |S|-Werte des Cu_2O (mit Cu-Kα-Str.)

erschienen. Auf Grund einer vergleichenden Messung am Steinsalzpulver sind auch die Absolutwerte angegeben. Da Dabei in die Formel einzusetzenden Werte für die Absorptionskoeffizienten sind Jönssons Generalformel [16]) entnommen worden. Vom NaCl ist der bereits bekannte mit Molybdänstrahlung gemessene absolute F_A-Wert für den Reflex 200 dem Vergleich zugrunde gelegt, unter der Annahme, daß bei konstantem $\left(\frac{\sin\left(\frac{\chi}{2}\right)}{\lambda}\right)$ der F_A-Wert unverändert bleibt. In Tab. 11 sind die von uns und Morton gefundenen |S|r-Werte nebeneinander gestellt. Die Morton'schen Werte sind im allgemeinen etwas größer als die unsrigen. Vielleicht liegt das an dem unvollkommenen Abzug der Untergrundstrahlung.

Tabelle 11.

Indices	|S|r des Cu_2O bei uns	bei Morton
111	1,00	1,00
200	0,78	$0,80_4$
220	0,77	0,80
311	0,56	$0,61_1$
222	0,51	$0,50_2$

Bei Zerlegung seiner |S|-Werte in F_A für Kupfer und Sauerstoff (ohne Berücksichtigung des Temperaturfaktors) findet Morton Uebereinstimmung mit Armstrong [10]) (Cu) und Wyckoff [11]) (NiO) mit Ausnahme des Reflexes 200, der bei Morton einen zu hohen |S|-Wert lieferte. Er führt diese Diskrepanz auf den Strahlungsbeitrag von CuO-Beimengungen zurück.

Von den von uns untersuchten Substanzen ist das Kupfer in der zitierten Arbeit von Armstrong [10]) behandelt worden (mit Cu-Kα und Mo-Kα). Die Zahlen dort stimmen mit den unsrigen sehr gut überein, bis auf den Reflex 220, wo die Abweichung 7 % ausmacht. Vor kurzem ist eine Arbeit von Rusterholz [17]) über photometrisch aufgenommene F_A-Kurven einiger Schwermetalle, darunter auch Silber, erschienen. Die Abweichungen von unseren Werten sind unerheblich, — mit Ausnahme des Reflexes 222, dessen F_A-Wert nach Rusterholz demjenigen des Reflexes 311 gleich ist. Rusterholz

findet gute Uebereinstimmung mit den theoretischen Kurven, die sich aus dem Ansatz für F(R) in (23) nach der Fermistatistischen Ladungsverteilung ergeben.

Zusammenfassung.

1. Es ist die Intensität einer Anzahl Reflexe von Cu, Ag, Cu_2O, Ag_2O und den Gemischen: $2\,Cu + Cu_2O$ und $2\,Ag + Ag_2O$ mit CuKα-Strahlung ionometrisch gemessen worden.

2. Auf Grund einer theoretisch abgeleiteten Formel ist aus den gemessenen Werten das relative Streuvermögen der Elementarzellen in den Reflexionsrichtungen bestimmt worden.

3. An Hand der Meßergebnisse ist das Streuvermögen des Cu und Ag im Element und in der chemischen Verbindung verglichen worden. Es zeigt sich, daß das Streuvermögen in beiden Fällen nicht identisch ist.

4. Es ist versucht worden, die Abweichungen durch den Temperatureinfluß zu erklären. Wenn auch die Temperatureinwirkung in ihrer Tendenz mit den beobachteten Abweichungen übereinstimmt, so kann sie wohl doch nicht ausreichen, um die Erscheinung voll zu erklären.

5. Auf Grund einer kürzlich von v. Laue veröffentlichten Arbeit über die dynamische Interferenztheorie ist der Versuch gemacht worden, vom Gesichtspunkt dieser Theorie eine Intensitätsformel für Pulveraufnahmen abzuleiten. Die Formel liefert im Grenzgebiet des Gültigkeitsbereiches der klassischen Interferenztheorie Werte, die in der gleichen Größenordnung mit denjenigen liegen, die die klassische Formel ergibt.

Literatur.

1) M. v. Laue. Ergebnisse der exakt. Naturw. S. 133 (1931).
2) s. etwa A. Sommerfeld. Atombau u. Spektr. Zusatz 2 (1924).
3) A. H. Compton. X-Rays and Electrons, chap. V (1928).
4) M. v. Laue. Z. f. Krist. 64, 115, 1926.
5) M. Planck. Einf. i. d. Theor. Optik. Teil 3.
6) s. v. Laue. Enz. d. math. Wiss. 5_3 S. 473,
7) Waller. Ann. d. Phys. 79, 261, 1926.
8) J. Schechtmann. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntg. 42 Nr, 5, 1930,
9) P. P. Ewald. Handbuch d. Phys. 24, SS. 331, 340.
10) A. H. Armstrong. Phys. Rev. 34, 931, 1929.
11) Wyckoff. Phys. Rev. 35, 583, 1930.
12) G. A. Morton. Phys. Rev. 38, 41, 1931.
13) J. Waller, Ann. d. Phys. 83, 153, 1927.
14) J. Waller, R. W. James. Proc. Roy. Soc. of London. Ser. A V. 117, 214, 1928.
15) P. Debye. Ann. d. Phys. 43, 49, 1914.
16) E. Jönsson. Upps. Univ. Arsskr. 1928.
17. A. Rusterholz. Dissert. Zürich 1931.
18) s. A. Eucken. Handbuch d. Exp. Phys. 8/1.

Mein Dank gilt in erster Linie Herrn Professor Dr. K. Herrmann an der Techn. Hochschule, Charlottenburg, auf dessen Anregung diese Untersuchungen durchgefuhrt worden sind, für die stets wohlwollende und fördernde Hilfe, deren ich mich zu erfreuen hatte.

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Messungen sind an der Techn. Hochschule, Charlottenburg, ausgeführt worden. Die Hochspannungsanlage ist Eigentum des Mineral. Institutes, die benutzte Apparatur — mit Ausnahme der Röntgenröhre und Ion.-Kammer — das des Institutes für Elektrochemie. Die Ott-Glühkathodenröhre und die Ion.-Kammer sind Herrn Prof. Herrmann von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt worden. All diesen Instituten sei hierdurch mein bester Dank zum Ausdruck gebracht.

Lebenslauf.

Ich bin 19. 7. 1893 in Minsk, Rußland, geboren. 1905—10 lebte ich mit meinen Eltern in Königsberg i. Pr. 1918 legte ich die Reifeprüfung vor der Prüfungskommission des Lehrbezirkes Charkow ab. Darauf ließ ich mich an der Fakultät für Physik und Mathematik der Universität Kiew immatrikulieren. Im Sommersemester 1927 bin ich an der Berliner Universität immatrikuliert worden. Mein Studium galt in der Hauptsache der Physik in Verbindung mit Mathematik.